

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Aplicabilidade da Cromatografia de Alta Eficiência no monitoramento da conversão de óleos vegetais para a produção de biodiesel

AUTORES:

Débora França de Andrade^{1*} (PG), José Luiz Mazzei² (PQ), Luiz Antonio d'Avila¹(PQ)
*debora.franca.andrade@gmail.com

INSTITUIÇÃO:

¹ Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Departamento de Biofísica e Biometria, Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes,
Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPTRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPTRO.

APLICABILIDADE DA CROMATOGRAFIA DE ALTA EFICIÊNCIA NO MONITORAMENTO DA CONVERSÃO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

In the present study we showed that Non-Aqueous Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography using UV detection at 205 nm is efficient in the quantitation of the conversion of triacylglycerols to the respective diacylglycerols, monoacylglycerols and fatty acids methyl ester, during the transesterification of seven vegetable oils (soybean, corn, sunflower, canola, linseed, cottonseed and jatropha). A column containing C18 reversed phase and a binary gradient of *i*-propanol/hexane (50:40) in methanol were employed, in a single run of 30 min, to the characterization of the compounds with different equivalent carbon numbers in each class.

Introdução

Durante o processo de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel, intermediários como monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG) são formados. Além destes intermediários, os triacilgliceróis (TAG) não reagidos também podem contaminar o produto final. Dentre os métodos desenvolvidos para a análise dos constituintes do biodiesel (ésteres de ácidos graxos (EsAG), MAG, DAG e TAG), pode-se destacar a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Apesar de não ser tão difundida quanto a cromatografia gasosa¹, a CLAE apresenta as vantagens de separar componentes de diferentes números de ligações duplas (NLD), da redução da ocorrência de isomeria *cis-trans*², e da análise sem derivatização.

A aplicação da CLAE na análise dos produtos de transesterificação de óleos vegetais vem sendo reportada na literatura unicamente para os óleos de soja³ e canola⁴. No entanto, em vista da diversidade de óleos vegetais e gorduras naturalmente disponíveis, encontram-se diversas opções para a produção do biodiesel brasileiro, com conseqüente impacto no seu controle de qualidade. Desta forma, o principal objetivo do presente estudo foi a avaliação da aplicabilidade da CLAE na análise química de sete matrizes, obtidos a diversos graus de conversão, partindo dos óleos de soja, milho, girassol, canola, linhaça, algodão e pinhão-mansão, totalizando mais de quarenta composições diferentes de biodiesel.

Metodologia

As transesterificações foram realizadas sob refluxo, variando o tempo de reação (5, 10, 15, 30 e 90 min) e a razão molar óleo:metanol (1:3 e 1:9). A conversão dos produtos foi determinada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), seguindo a literatura⁵. As análises cromatográficas foram realizadas a partir do método de Holcapek et al.⁶, em coluna de 250x4,6 mm, com fase Microsorb RP18 (5 µm) à temperatura ambiente, com vazão de 1 mL/min e gradiente binário com os solventes metanol e *i*-propanol:hexano (50:40). A detecção foi acompanhada a 205 nm e o sistema foi controlado pelo software Galaxie (Varian).

Resultados e Discussão

A separação das diferentes classes de compostos presentes nos produtos de transesterificação dos óleos vegetais estudados encontra-se ilustrada na figura 1.

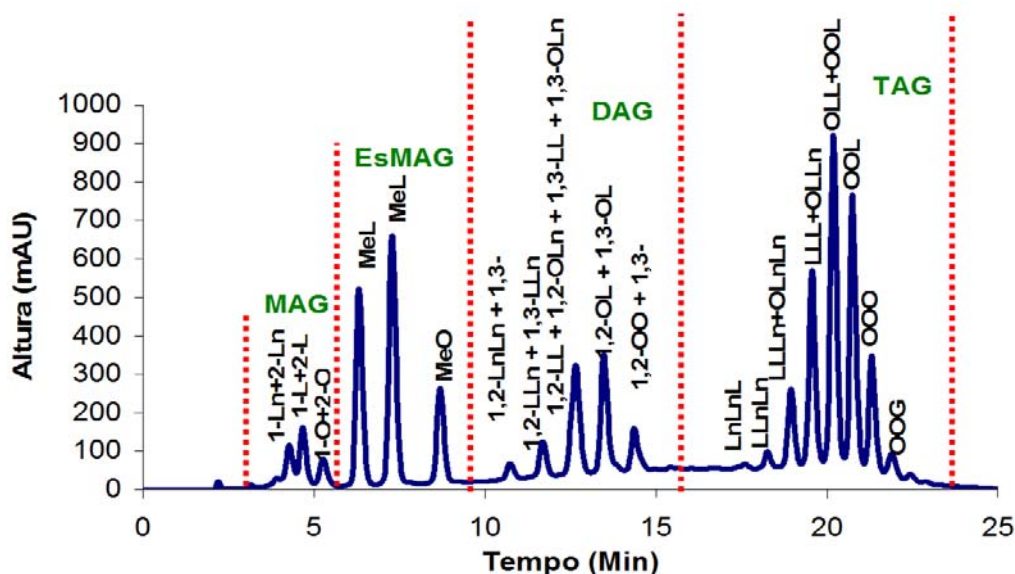


Figura 1. Cromatograma ilustrando a separação das diferentes classes de compostos presentes durante o processo de produção do biodiesel. MAG: 1 e 2-Monolinolenina (1-Ln+2-Ln), 1 e 2-Monolinoleína (1-L+2-L), 1 e 2-Monooleína (1-O+2-O); EsMAG: Ésteres metílicos dos ácidos linolênico (MeLn), linoléico (MeL) e oléico (MeO); DAG: 1,2 e 1,3-Dilinenina (1,2 e 1,3-LnLn), 1,2 e 1,3-Linoleoil-linoleoil-glicerol (1,2 e 1,3-LLn), 1,2 e 1,3-Dilinoeína + 1,2 e 1,3-Oleoil-linoleoil-glicerol (1,2 e 1,3-LL+1,2 e 1,3-OLn), 1,2 e 1,3-Oleoil-linoleoil-glicerol (1,2 e 1,3-OL), 1,2 e 1,3-Dioleína (1,2 e 1,3-OO); TAG: Trilinenina (LnLnLn), Dilinoleoil-linoleoil-glicerol (LLnLn), Dilinoeoil-linoleoil-glicerol+Dilinoeoil-oleoil-glicerol (LLLn+OLnLn), Trilinoeína+Oleoil-linoleoil-linoleoil-glicerol (LLL+OLLn), Dilinoeoil-oleoil-glicerol+Dioleoil-linoleoil-glicerol (OLL+OOLn), Dioleoil-linoleoil-glicerol (OOL), Trioleína (OOO), Dioleoil-gadoleoil-glicerol (OOG).

A partir da figura 1 é possível observar a que a análise por CLAE permite a separação dos MAG, EsMAG, DAG e TAG, nesta ordem de eluição, com resolução analítica de diferentes NLD. O tempo de retenção aumenta com o número de carbono equivalente (NCE), definido como o número de carbono total (NC) em todas as cadeias acil menos duas vezes o NLD, $NCE = NC - 2NLD$. Os isômeros sn-2 e sn-1 dos MAG (1-Ln/2-Ln (NCE=12), 1-L/2-L (NCE=14) e 1-O/2-O (NCE=16)) assim como os isômeros sn-1,2 e sn-1,3 dos DAG (1,2-LnLn/1,3-LnLn (NCE=24), 1,2-LLn/1,3-LLn (NCE=26), 1,2-LL/1,3-LL/1,2-OLn/1,3-OLn (NCE=28), 1,2-OL/1,3-OL (NCE=30) e 1,2-OO/1,3-OO (NCE=32)) não foram separados nas condições empregadas. Nos TAG, somente os pares LLLn/OLnLn (NCE=40), LLL/OLLn (NCE=42) e OLL/OOLn (NCE=44) não foram separados. Através da figura 1 também observa-se a composição majoritária por derivados de ácidos oleico (O), linoleico (L) e linolênico (Ln).

Todos os óleos vegetais empregados nas reações de transesterificação foram analisados por CLAE e os resultados das áreas (%) dos picos dos TAG encontram-se descritos na tabela 1.

Tabela 1. Resultados das áreas (%) dos picos dos TAG, nos óleos vegetais estudados.

TAG	Tr	Classe e Óleo							
		I		II			III	IV	
		Soja	Linhaça	Algodão	Milho	Girassol	P. manso	Canola	
LnLnLn	0,885± 0,003	3,2	2,5	-	0,5	-	-	0,5	
LLnLn	0,924± 0,001	14,5	14,0	0,5	2,9	1,1	0,3	1,7	
LLLn+OLnLn	0,961± 0,001	31,3	31,7	23,4	24,8	29,6	17,4	8,8	
LLL+OLLn	1,000± 0,000	29,0	29,6	32,1	35,6	35,6	37,7	18,3	
OLL+OOLn	1,037± 0,001	14,2	16,1	19,3	24,5	22,3	30,6	31,1	
OOL	1,075± 0,002	4,0	4,3	3,8	6,6	6,0	9,9	24,9	
OOO	1,110± 0,005	1,3	1,3	1,4	2,2	2,0	1,4	11,6	
OOG	1,142± 0,008	0,5	0,5	0,6	0,7	1,0	-	3,0	

Tr: tempo de retenção relativo

A partir dos resultados apresentados na tabela 1 foi evidente a classificação dos óleos em quatro classes, agrupadas segundo os picos majoritários: I) soja e linhaça (LLLn+OLnLn e LLL+OLLn); II) algodão, milho e girassol (LLL+OLLn); III) pinhão-manso (LLL+OLLn e OLL+OOLn) e IV) canola (OLL+OOLn).

Na tabela 2 são apresentados os resultados de conversão dos produtos de transesterificação dos óleos vegetais, para razão molar óleo vegetal:metanol (O/M) de 1:3 e 1:9.

Tabela 2. Resultados de conversão (%) de diferentes óleos vegetais em ésteres metílicos, usando uma razão molar óleo:metanol de 1:3 e 1:9.

Fonte	Razão Molar (O/M) e Tempo Reação (min)							
	1:3			1:9				
	5	15	30	5	10	15	30	90
Soja	29	13	40	81	81	83	86	92
Linhaça	3	4	4	78	86	82	80	89
Algodão	9	-	-	-	102	105	-	-
Milho	38	40	46	81	86	85	91	94
Girassol	10	29	39	92	80	89	91	103
Pinhão-Manso	20	-	-	-	-	-	90	-
Canola	30	48	55	93	74	90	94	97

A partir dos dados apresentados na tabela 2 observou-se uma maior conversão dos óleos vegetais em ésteres metílicos nos produtos de transesterificação obtidos utilizando uma razão molar (O/M) de 1:9. É importante ressaltar que o efeito da razão molar (O/M) é uma das variáveis mais importantes que afeta a produção do biodiesel. A transesterificação é uma reação de equilíbrio químico no qual um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio para formação dos produtos. Desta forma, para uma boa conversão é comum a utilização de razão molar superior à estequiométrica de 1:3 de (O/M). Os dados apresentados na tabela 2 também demonstram que a conversão de óleos vegetais em ésteres geralmente aumenta com o tempo reacional.

Além dos sete óleos vegetais estudados, os óleos de mamona e de dendê também foram empregados nas reações de transesterificação, entretanto, não foram convertidos satisfatoriamente nestas condições (Mamona: $\leq 44\%$ e Dendê: $\leq 2\%$ de rendimento).

A figura 2 apresenta os cromatogramas dos produtos de transesterificação do óleo de milho a diferentes graus de conversão.

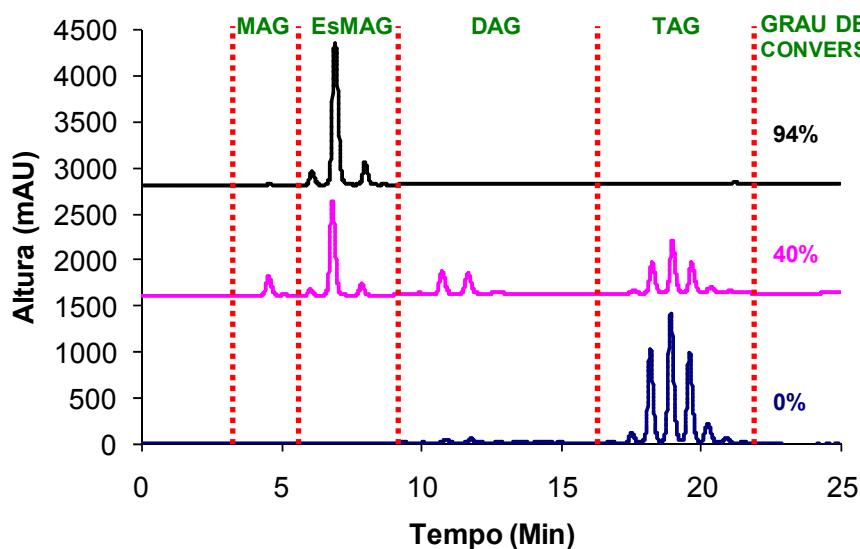


Figura 2. Cromatogramas dos produtos de transesterificação do óleo de milho a diferentes graus de conversão.

A partir da figura 2 foi possível observar que o óleo de milho (0% conversão) apresenta a classe dos TAG predominantemente em sua composição. Já o produto de transesterificação parcial do óleo de milho (40% conversão) apresenta em sua composição além do material não convertido (TAG) e dos intermediários da reação (MAG e DAG), o produto da reação (EsMAG). O produto de transesterificação do óleo de milho (94% conversão) apresenta em sua composição somente a classe dos ESMAG.

Conclusões

A análise por CLAE mostrou-se factível no monitoramento dos produtos de transesterificação a diferentes graus de conversão partindo de fontes comuns para a produção de biodiesel, incluindo os óleos de linhaça, algodão, milho, girassol e pinhão-mansão, além dos já aplicados na literatura, de soja³ e canola⁴, demonstrando o potencial dessa técnica para o acompanhamento da qualidade do processo de produção do biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e B combustíveis (ANP) pela concessão da bolsa e pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

¹G. KNOTHE et al. Manual de Biodiesel. EDAGard Blucher, 1a Edição, 2006

²Z. LI, T. GU, B. KELDER, J.J. KOPCHICK, Chromatogr. 54 (2001) 463.

³K. KOMERS, R. STLOUKAL, J. MACHEK, F. SKOPAL, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 103 (2001) 363.

⁴H. NOUREDDINI, D. ZHU, J. Am. Oil Chem. Soc. 74 (1997) 1457.

⁵G. GELBARD, O. BRÈS, R.M. VARGAS, F. VIELFAURE, U.F. SCHUCHARDT, J. Am. Oil Chem. Soc. 72 (1995) 1239.

⁶M. HOLCAPEK, P. JANDERA, J. FISCHER, B. PROKES, J. Chromatogr. A 858 (1999) 13.